

天然海水中鈾的吸附劑合成及 提煉試驗和坦克型海水浸漬 採取鈾器的製造研究報告

國中教師組化學第二名

彰化縣立彰化國民中學

作者：游汝謙

一、前言：

- (一)本實驗目的是要從海水中提煉鈾，去年我們對台灣西部沿岸海水做了含鈾的定量分析並提出報告。
- (二)英人 R.V.Davis 1964 年報告，目前全世界鈾的藏量不多其中以美國、南非的藏量較豐，英國爲了國內需要和軍事用途，需大量的鈾，英倫三島無法發現更多鈾礦應付核能發電和核能武器之需要，因此便致力於從海水中萃取鈾，計劃自 Irise 海的 Anglesey 島和 Great Orme's 頭嶼之間建設水庫和水門堰以提煉年產 1 仟噸鈾。
- (三)日本去年計劃自海水提煉鈾，以補足該國鈾資源的缺乏和減少對進口的依賴，如果一切順利進行至 1990 年日本工廠將生產八千噸鈾足夠應付預計年需量的 $\frac{1}{3}$ 。
- (四)據報沿着挪威海岸至北極海之間 $3 \times 10^6 \text{m}^3/\text{秒}$ 海流中夾帶 25 萬噸鈾而日本海峽和美國 Florida 州海峽也估計有更多鈾夾帶流動着。
- (五)工業上提煉鈾需大量的海水爲原料，如果海水流動採取用抽水馬達型幫浦抽水人工方法，則抽水要消耗很多動能，因而幾乎難以實現，最好利用潮汐或潮流等自然力量，假想在這種情況下需要開發合成化學藥品，此藥品須在海水 pH 值範圍內能大量吸附鈾，且對海水的溶解度要非常小（低），依此原則我們

擴大進行檢索篩選具有鈾採取（吸附能力）強大且對海水溶解度小的各類化合物並且自行設計製造坦克型海水浸漬採取鈾器。

（六）本報告已送交65年度中國化學學會審查，並擬宣讀論文。

二、分析方法：

沈澱物加碳酸銨溶液（20%）10ml和濃氨水5ml，以60°C加熱4小時，全液量調製為50ml，其一部分用乾燥濾紙過濾後取濾液1ml於白金皿用固體螢光法定量含鈾量（註一）倘加入後該坦體形成氮錯鹽溶解時，例如加入鉻，鋅等化合物，則改以碳酸鈉10%溶液代替碳酸氨—氨水萃取法，經1小時水浴法加溫萃取之。所使用螢光測定裝置為美製 Perkin Elmer 螢光光度計（中興大學農化系者），光源 Filter 為 UV₂，而激發起光 Filter 為松田（matsuda）O₁，受光部以既製品的光電管變更為增倍管（600V），用這裝置把鈾 0.4 μg 能夠做 Full scale 測定。另外用 SAS-722 螢光原子吸光分光光度計，分析核對含鈾量，殘鈾量用本校實驗室 Spectronic 20 光電比色計以 U(IV) Chlorophos nazo III 和 Ausenazo III 法萃取定量殘鈾量（註2、註3、註4）

三、實驗操作法：

（一）對人造海水 200ml 添加碳酸鈾 Uranyl U(VI) 20 μg，另外調製的化合物載體加入約 0.5mmol 而用鹽酸或氨水調節 pH 值，放置一晝夜後除去上澄液，所存留的殘渣，殘液遠心分離，各化合物因吸着後回收率多少是對沈澱中含鈾量因吸附後回收率求之。人造海水即按照 Ly mann-Fle ming 氏法調製，其組成為 NaCl 2.35% MgCl₂ 0.498% Na₂SO₄ 0.392% CaCl₂ 0.110% KCl 0.0664% NaHCO₃ 0.0192% KBr 0.0096% SrCl₂ 0.0024% NaF 0.0003%

八氧化鈾調製標準鈾貯藏溶液（1mg/ml）：分析用特級八氧化三鈾[U₃O₈]11.79g加硝酸（1+1）40ml加熱溶解，冷卻後加蒸餾水正確稀釋到1升（ℓ）標準硝酸鈾貯藏溶液，將結晶硝酸鈾[UO₂（NO₃）₂·6H₂O]2.11g溶解於硝酸（1+50）正確稀釋到100ml取此溶液10ml放入白金坩堝，用水浴法加熱

蒸發，烘乾至 850°C ，繼續加熱 1 小時改變為八氧化三鈾稱量後決定含鈾量，原液稀釋 10 倍。

Uranyl Carbonate 鈾溶液的調製法：在放矽膠 Silicagel 乾燥劑的乾燥器 Desicator 內乾燥的硝酸鈾稱取 2.11g 加硝酸（1 + 10）溶解後稀釋成 1 公升（ ℓ ）溶液為原液，每次使用時加碳酸鈉（5%）溶液，使呈弱鹼性而稀釋至 $10\mu\text{g/ml}$ 而使用之。

pH 的調節如係無機化合物其範圍調節至 3 ~ 9，如係有機質化合物調節為 6 ~ 9。因為大量的海水的酸處理並非具實用價值故不舉行 pH 3 以下的實驗，判斷 pH 3 以下不能吸附鈾的可能性而 pH 9 時，會生成氫氧化鎂的沉澱，不能求吸着劑獨有的效果，有機系化合物的吸着劑在 pH 6 以下因為溶解度顯著，增加實驗不可能進行故不做實驗。

(二) 吸着劑的調製合成法：(A) 無機系化合物吸着劑的調製法概要和添加形態表示如第一表，添加形態的區分則分二類，一者為灼熱或乾燥後稱量而添加的粉狀載體，另者為預先將一定量在燒杯內調製後用人造海水洗淨後懸濁於水中的狀態添加的載體（懸濁狀）化合物載體的調製後添加量如在懸濁載體不能嚴格調整為 0.5m.mol 故如第一圖中表示之範例添加量表示之。

第一表 無機系化合物吸附劑 (Absorbent) 的調製合成法

吸附劑 (Absorbent)	調製方法	調製後的形態
(1) H_4TiO_4	Ti (IV) 如 [三氯化鈦] 添加 NH_4OH	懸濁狀
(2) H_4TiO_3	Ti (IV) 熱溶液加 NH_4OH 後煮沸 10 分鐘	懸濁狀
(3) $\text{TiO}(\text{OH})_2$ $\text{Ti}(\text{OH})_4$	TiCl_2 溶解於硫酸加 NH_4OH 中和	懸濁狀
(4) TiO_2	H_4TiO_4 灼熱至 100°C	粉體
(5) $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe (III) [硝酸鐵] 添加 NH_4OH	懸濁狀
(6) Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 灼熱至 100°C	粉體
(7) FeS	試藥 (粉碎)	粉體

(8) $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		醋酸酸性鐵(III)鹽(氯化鐵)粉體) 溶液加磷酸氫二鈉	
(9) $\text{Al}(\text{OH})_3$		Al III [氯化鋁]加 NH_4OH	懸濁狀
(10) Al_2O_3		試藥 活性鋁	粉體
(11) AlPO_4		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液加當量的 Na_3PO_4 沈澱物灼熱至 800°C	粉體
(12) $\text{Mg}(\text{OH})_2$		氯化鎂加 NH_4OH	懸濁狀
(13) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{MgCl}_2\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 混合溶液加 NaHCO_3 pH 值調節至 8	懸濁狀
(14) CaCO_3		Ca(II) 加 Na_2CO_3	懸濁狀
(15) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Ca(II) 加 Na_2SO_4	懸濁狀
(16) $\text{Mn}(\text{OH})_2$		(Mn II) 添加 NH_4OH	懸濁狀
(17) Mn_3O_4		Mn_2O_3 灼熱至 900°C	粉體
(18) MnO_2	(1)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 加少量 KClO_3 氧化後 100°C 烘乾	粉體
(19) MnO_2	(2)	Mn(II) 加少量 KMnO_4 氧化後 100°C 烘乾	粉體
(20) MnO_2	(3)	試藥粉	粉體
(21) MnO_2	(4)	鑛石 Pyrolusite (含 MnO_2 81%)	粉體
(22) $\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$		Mn(II) 通 Cl_2 氧化	懸濁狀
(23) MnS		Mn(II) [氯化錳] 加 NH_4OH 呈鹼性後通 H_2S 通氣	懸濁狀
(24) SiO_2	(1)	試藥 薄層分析用矽膠 silica gel	粉體 粉體
(25) SiO_2	(2)	試藥 Calion	
(26) SiO_2	(3)	試藥 白陶土	粉體
(27) $\text{Zn}(\text{OH})_2$		Zn(II) (氯化鎂) 加 NH_4OH	懸濁狀
(28) ZnO		將 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 灼熱至 600°C	粉體
(29) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{ZnSO}_4\text{-NaHPO}_4$ 混合液加熱	懸濁狀

(30)Cr(OH) ₃	K ₂ CrO ₄ 溶液調節 pH 值為 7 後添加 NaS	懸濁狀
(31)Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃ 灼熱至 1000°C	粉體
(32)Pb(OH) ₂	Pb(II) 添加 NH ₄ OH	懸濁狀
(33)PbO ₂	Pb(II) 加 NaOOI 氧化	懸濁狀
(34)Pb ₃ O ₄	試藥	粉體
(35)Ca ₂ PbO ₄	PbO-CaCO ₃ 當量混合形成沈 澱物灼熱 850°C	粉體
(36)PbS	Pb(II) 醋酸鉛酸性溶液通 H ₂ S 通氣	懸濁狀
(37)SnO ₂ · xH ₂ O	SnCl ₂ · NH ₄ OH 混合溶液加雙 氧水 H ₂ O ₂	懸濁狀
(38)SnS ₂	Sn(IV) 酸性溶液通 H ₂ S 通氣	懸濁狀
(39)PbO	Pb(OH) ₂ 灼熱 850°C	粉體
(40)ZnS	ZnSO ₄ 加硫化銨	懸濁狀

(三) 有機系吸着劑調製法

單寧酸鹽的調製法：

鞣酸（單寧酸）即二沒食子酸和葡萄糖所結合而成。

單寧酸（鞣酸）鹽的調製法：對各種鹽類溶液（1mole/1ml）II 添加單寧酸溶液（1%）5ml，加氨水的單寧酸的沈澱，沈澱物水洗後，單寧酸鹽懸濁狀添加而實驗之。實驗在 pH 6—9 的範圍進行其結果特別記海水的實驗為，人造海水 200ml 添加 V（VI）10^μg 溶液直接添加單寧酸溶液（1%）1ml 的結果。

四、各種吸附劑（Adsorbent）實驗過程考察

（A）依照無機系化合物吸附鈾

pH 3—9 之範圍所做實驗結果表示於第一圖，測定點為 pH 3、5、7、8 及 9 之 5 點，添加量計入圖中，不能記載之測定點者，因吸着劑在該 pH 值時易溶解而不能進行實驗，通常 pH 5 附近呈回收率最大者很多，其代表例為氫氧化鐵、硫

化鐵、磷酸鐵、硫化錫等而天然海水通常 pH 8.0 ~ 8.4 之範圍呈弱鹼性，在這範圍內回收率比較優良的吸着劑為氫氧化鈦、二氧化錳、氧化鋅、氫氧化鋅、氫氧化鉻、氫氧化鉛及硫化鉛。

(B) 依照有機系化合物吸附鈾

用銅、鉛、鈣、鈦、鋁、鎂、鎳、鋅、鐵、錳等十種離子的單寧酸鹽求其對鈾的吸附率結果單寧酸的鈣鹽鎂鹽回收率極良好，這些單寧酸鹽在調製時隨着所造成顯著的着色，上澄液也着色，單寧酸鹽的溶解度亦趨向於比較大故測定其溶解度而從海水生成的單寧酸鹽 0.1%、鈣鹽 0.109%、鎂鹽 0.1106%，由此結果考察和無機系化合物（難溶解性化合物）比較起來，顯然其溶解度是極大故以溶解度而論其利用價值認為很困難。

溶解度測定法：將海水、氯化鈣及氯化錳溶液添加單寧酸作成單寧酸鹽的沉澱加純水沉降後除去上澄液的操作重複充分用水洗完的沉澱物過濾之，以 60°C 乾燥後磨碎取其一定量 (1 g) 加 200 ml 濾過的海水，經 2 小時攪拌後放置一夜沉澱物附着濾紙照樣 60°C 減壓乾燥後稱量，由此減量求出單寧酸鹽的溶解度的近似值。

實驗操作：大量的天然海水中的吸附試驗

前項各種實驗是在人造海水 1 升 (ℓ) 中添加 V(VI) 100 μg 含有的樣品中做了吸附實驗，這比實驗天然海水自然含量 2 ~ 4.5 μg 較高約 20 ~ 30 倍的高濃度，因此爲了確認天然海水中鈾實際濃度含有範圍的吸附量，而推想要從海水中工業化採取鈾爲目標須進行實驗。

方法：所合成調製的化合物載體放入大水槽，將天然海水 200 ℓ 注入後攪拌 40 分鐘靜置 6 ~ 12 小時除去上澄液此操作重複數次後分離沉澱物定量鈾量，但單寧酸鹽類的實驗在大燒杯

進行實驗，實驗條件和結果表示於第二表，所使用佳洛水、鹿港天然海水含有約 $3.6 \mu\text{g}/\text{l}$ ，特別不添加鈾，其回收率表示對天然海水中的鈾的比表示之。

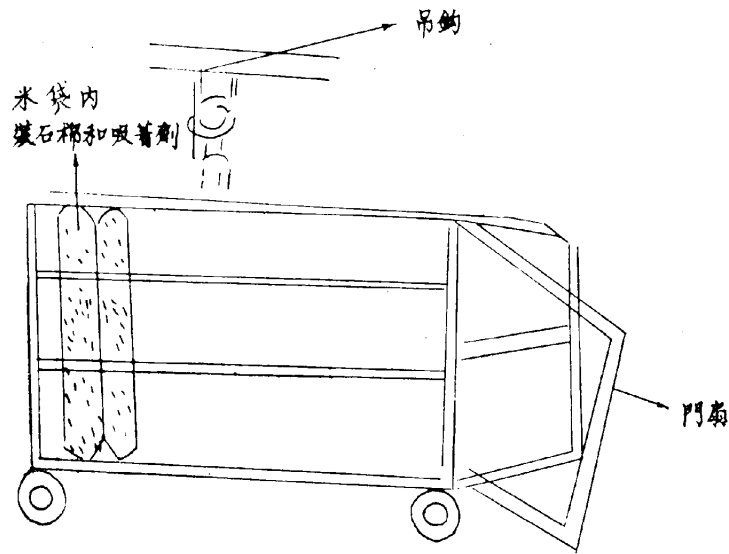
第二表 吸着能力

吸 附 劑 (Adsorbent)	添加量 (g)	使用海水量 (l)	吸附劑中濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	回收率%
H_4TiO_4	30	1800	148	69
H_4TiO_4	30	3000	196	54
$\text{MnO}_2(2)$	30	1500	14	8
$\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	30	1800	18	11
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	30	1500	21	12
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	30	1800	10	5
PbS	30	1800	134	62
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	30	1800	68	31
單寧酸	0.4	4	21	58

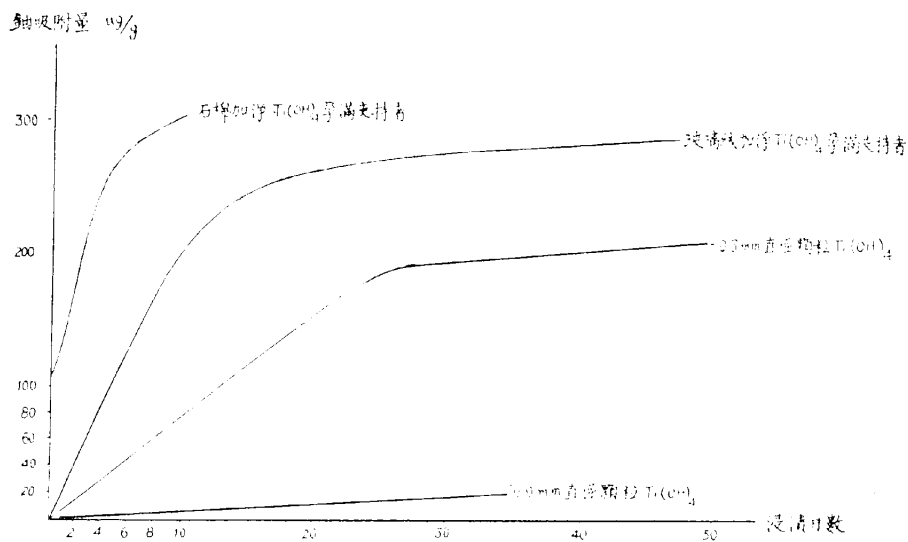
由上表概算生產提煉海水中鈾 1 公斤所需用化合物載體需要量如第三表

吸 着 劑	生產鈾每Kg所需要量 (噸)
H_4TiO_4	5.1
PbS	7.5
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	14.7

天然海水 pH 值約在 8.0~8.4 之間，工業法在天然海水中提煉鈾，須先找出不必調整 pH 值而且在大量海水中具有強大吸附能力的吸附劑，而海水的流動需善用海流和潮汐等天然力，而不宜使用人工的抽水馬達使之流動以符經濟原則，在此我們想開發坦克車型海水浸漬採鈾器的新設計，這種想法當不落空。而上述各種吸附劑於使用後又容易回收再製重複利用。



用氫氧化鈦實際浸漬天然海水吸附結果表：



表四 過濾法過濾天然海水以氫氧化鈦做吸附劑吸着結果表

種類	加混化物支持者	過濾床直徑 (cm)	過濾床厚度 (cm)	含鈦量 (g)	過濾流動速度 (cm/sec)	吸附率 (mg/鈦) U	時間 (h)	回收率 %
(1)	石棉絨	7.6	33	13	0.3	1.215	24	33
(2)	玻璃絨	5.1	61	12	0.04	0.306	33	93
(3)	玻璃絨	5.1	61	12	0.04	1.3	166	79
(4)	玻璃絨	5.1	20	5	0.2	0.821	26.6	62
(5)	玻璃絨	5.1	20	5	0.75	0.926	7.25	70

表五 溶取劑對氫氧化鈦的溶解率關係

(A) $Ti(OH)_4$ 沈澱物振搖三天對溶出劑關係

溶解度 $\mu g Ti/ml$

1.0M 碳酸鈉	0.48
0.5M 碳酸鈉	1.4
1.0M 碳酸鈉	14.1

(B) 每1cm/每分鐘速度氫氧化鈦層以溶出劑流出對溶解度關係

1.0M 碳酸鈉	0.1
1.0M 碳酸鈉	11.4

表六 無機吸附劑吸附天然海水鈾率

化合物	浸漬暴露日數	採取吸附率 $\mu g/g$
氫氧化鈦	21天	268
硫化鉛	21天	338

表七 氫氧化鈦顆粒大小對採取鈾率影響

		濾床深度 in	過濾速度 平方台尺小時	鈦含量 %	採取鈾率 24hour	萃取率 %
浸七 漬天	A	25	180	0.105	0.071	3
	B	1.9	70	0.008	0.026	3
	C	0.5	70	0.002	0.12	14
浸一 漬 廿天	A	15.6	4.0	13	8.3	7.7
	B	15.6	2.0	13	38	24
	C	15.6	2.0	13	150	100

吸附劑 A 和 B 之氫氧化鈦由氫氧化鈉沈澱製出者。

吸附劑 C 之氫氧化鈦由氨水沈澱製出者。

五、結論：

1. 1960 年英國科學家合成 Resorcinol arsonic acid Resin，浸漬消水 112 天每克採取鈾量達到 $\mu g/g$ 1.010 $\mu g/g$ ，而德國拜耳公司 (Bayer) 的科學家合成 The glyoxal bis 2-hydroxyanii 羣化合物在德國 Naples 灣自每 100 公升海水採取 50 μg ，我們自己合成達到五十多種無機和有機化合物，合成調製法簡便迅速，適於大量海水處理，如果依照本試驗為藍本，可開發工業化採取提煉海水鈾之無機化合物將優於英國和德國開發的交換離子樹脂劑。

2. 去年日本廣島大學鎳鹽化學教授米田博士來函曰：從海水採取鈾，是我們日本政府的國策，目前有一羣以加藤氏爲首的科學家在國家海水試驗場進行實驗。
3. 我們進行檢索能具有吸附天然海水中的鈾的化合物，檢索範圍包括鈦、鐵、鋁、鎂、鈣、矽、鋅、鎳、鉛、錳和錫和氫氧化物氧化物、硫化物、磷酸鹽及單寧酸鹽，在天然海水領域內具有吸附能力的化合物者已選拔出來是氫氧化鈦(鈦酸)、氧化錳、硫化鉛、氫氧化鋅、氫氧化鎳及氫氧化鉛而在酸性領域內具有吸着能力者爲氫氧化鐵、硫化鐵、磷酸鐵、硫化錫而被利用於從海水工業化採取提煉的可能性極少，有機系化合物吸附劑中單寧酸鈣、單寧酸鎂及單寧酸鈦等單寧酸氧化物在海水的pH 領域內能吸附鈾而錳、鋅、鎳等單寧酸化合物能在酸性領域吸着鈾，因爲比較容易溶解，溶解度極高，具有劣點。
4. 引用文獻：
- (1) Bayer, E., and Fieldler, H., *Angew. Chem.*, 72, 421.
 - (2) Extraction-photo Metric Determination of Uranium (IV) with Chlorophenazone III - *Analytica Chimica Acta* (1973) 329-324 (註2)
 - (3) 8-Quinolinol Extraction and Spectro Photometric Determination of Uranium with Arsenazom Japan *Analyt* Aug, 1, 1968 (註3)
 - (4) 無機應用比色分析，第五卷 308page 1976, 1月出版。(註4)
 - (5) The Improvemental Fluorimetric Determination of Uranium in Sea Water (海水鈾螢光光度比色改良定量法報告) by Japan Bulletin Society Sea Water Science (1975) Vol. 23, No. 5, Gohda Shiro (註1)
5. 本實驗本人攻讀在國立清華大學化學研究所教師碩士進修班和鍾崇榮教授熱烈討論蒙儲三陽教授支持並在國立中興大學農化系借用螢光光度計和原子吸光光度計順利進行實驗，僅在此向該系邱健人，賴慈漢教授致深謝。